

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-229547  
(43)Date of publication of application : 12.09.1990

## (51)Int.Cl.

B01J 21/06  
B01D 53/36  
B01D 53/36  
B01J 23/34  
B01J 23/40  
B01J 35/04

(21)Application number : 01-297456

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI KAGAKU  
KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 17.11.1989

(72)Inventor : MITSUI KUCHIRO  
ISHII TORU  
SANO KUNIO  
INOUE AKIRA

## (30)Priority

Priority number : 36329602 Priority date : 25.11.1988 Priority country : JP  
36329829 28.11.1988 JP

(54) CARRIER FOR CATALYST OF EXHAUST GAS TREATMENT, PRODUCTION THEREOF  
AND CATALYST FOR EXHAUST GAS TREATMENT INCORPORATING THIS CARRIER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a carrier having thermal stability and chemical stability by constituting the a carrier of the multi-component oxide of Ti and Zr having a crystalline structure of ZrTiO<sub>4</sub>.  
CONSTITUTION: Substance incorporating titanium compd. and zirconium compd. is heat-treated at 600-1000° C. Thereby the multi-component oxide of titanium and zirconium is produced which has a crystalline structure of ZrTiO<sub>4</sub> and is utilized as a carrier for a catalyst of exhaust gas treatment. The multi- component oxide is occupied at 10wt.% preferably 20wt.% in the carrier. This carrier obtained in such a way is made excellent in thermal stability and chemical stability. Both an organic compd. showing harmfulness and offensive odor and a combustible compd. such as carbon monoxide are completely oxidized thereby.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]



ならびに該組体を含有してなる排ガス処理用触媒に関する。さらに、詳しく述べると、本発明は、熱安定性および化学安定性を有する排ガス処理用触媒用組体、その製造方法ならびに該組体を含有してなる有害もしくは腐蝕を呈する有機化合物および一酸化炭素などの可燃性化合物を含有する排ガスを完全酸化し、排ガス中よりこれらの有害物質を除去浄化する触媒、あるいは内燃機関からの排ガスの浄化用触媒、ボイラ、ガスタービン、加熱炉及び各種工業プロセスから発生する排ガスに含有される有害有機化合物（以下 $H_2O$ とすることもある）にアンモニアを加えて、層層的に反応させることににより除去する触媒に関する。

<従来の技術>

近年印刷、塗料、樹脂、樹脂加工等から発生する有害有機系排ガス、ゴミ焼却炉、スクラップヤシヤ等から発生する腐蝕性排ガスまたは石油化学プラントから発生する有害系プラント排ガスが環境衛生上問題となっており、公害防止の観点からこれらの排ガスの浄化が急務とされている。

る必要があった。また、酸性物質に對する耐久性を上げる目的でチタニア系複合酸化物組体を用いているものもあるが、不可逆的熱収縮等の耐熱性の点から充分なものではなかった。

また、排ガス中の有害有機化合物除去法としては、大別して吸着法、吸収法及び接触還元法などがあるが、接触還元法が排ガス処理量が大きく、かつ、成水処理も不用であり、技術的、経済的にも有利である。

接触還元法には還元剤としてメタン、LPG等の炭化水素、水素あるいは一酸化炭素を用いる非選択的還元法と還元剤としてアンモニアを用いる選択的還元法とがある。後者の場合高濃度の酸素を含む排ガスでも有害有機化合物を選択的に除去でき、また使用する還元剤も少量ですむため経済的でもあり、極めて有利な有害有機化合物除去法となっている。

現在、最も多く工業的に使用されている触媒は酸化チタンを組体としており、例えば、バナジウム、タンタム、モリブデン、鉄などをチタン

従来、これらの排ガスの浄化方法としては例えば有害有機系排ガスの場合、直接燃焼法、活性炭による吸着法、触媒接触酸化法等が行なわれている。このうち触媒接触酸化法においては組体として活性アルミナやコージェライトが用いられている。

例えば上記直接燃焼法は高温を要し燃料費が高くなることに加え有害有機化合物の二次公害を引き起こす恐れがある。また、吸着法は吸着剤の再生、交換等の煩雑な操作に伴う上にランニングコストの面で高濃度排ガスには不適である。一方、触媒接触酸化法は触媒上で有機成分の燃焼分解を比較的低温で行なう方法で燃料費が安く、有害有機化合物の生成等の問題が起きにくい特徴がある。また、排ガス中の可燃性物質を燃焼させることによる燃焼熱の回収も期待できる。

しかしながら、従来の活性アルミナやコージェライトの組体には触媒酸化物により強度低下を起しやすいうえ欠点があった。さらに活性アルミナは熱安定性に欠ける問題があり、コージェライトは比表面積が小さいため組体表面に触媒をコートす

と組合わせた酸化物、あるいは一部触媒層からなる触媒は排ガス中に共存する $SO_x$ 、酸素、炭酸ガス、水蒸気などによって有害有機化合物還元活性に影響を受けやすいか、活性アルミナを基材とする触媒に比べ活性もよく、耐熱性にも優れているためアンモニア還元剤とする選択的接触還元法において、用いられる触媒のなかで主流となっている。

しかしながら、上述した酸化チタンを組体とする触媒は耐熱性が低く、本発明者らが検討したところによれば $300\sim400$ ℃の温度範囲で長時間使用すると、組体の比表面積が減少し、組体成分の結晶化が起る。このため触媒活性が低下する欠点を有している。これらの排ガスを対象とする有害有機化合物用触媒の性能としては、従来の触媒以上の耐熱性を具備することが必要である。

一方、ガスタービン、製鋼用平炉およびガラス溶融炉等からの有害有機化合物含有排ガスは $500\sim600$ ℃の高温であり、また通常のボイラーでも条件によっては $400$ ℃以上の高温の排ガスのも

のもある。

<発明が解決しようとする課題>

したがって、本発明の目的は、新規な排ガス処理用組体、その製造方法および該組体を含有してなる排ガス処理用触媒を提供することにある。本発明の他の目的は、排ガス処理用組体に必要な性質である熱安定性および化学安定性を有する組体、その製造方法ならびに該組体を含有してなる有害もしくは腐蝕を呈する有機化合物および一酸化炭素などの可燃性化合物を含有する排ガスを完全酸化し、排ガス中よりこれらの有害物質を除去浄化する触媒を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、上記の点に鑑み、耐熱性が高く、有害有機化合物除去においてこれら従来の品に比して中程度の温度域で使用できるとともに、最期間にわたって強度的、化学的安定性を有する組体および触媒を提供することにある。

本発明の別の目的は前記組体の製造方法も提供することにある。

<課題を解決するための手段>

これらの目的は、 $ZrTiO_4$ なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を含有する無機耐火性酸化物よりなる組体、触媒成分としてマンガン、鉄、クロム、バナジウム、モリブデン、セリウム、コバルト、ニッケル、タンタム、ステン、銅、スズ、鉛、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルチニウムおよびイリジウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属または化合物を保持したことを特徴とする排ガス処理用触媒の存在下に、排ガスを処理することによりなる排ガスの処理方法によっても達成される。

本発明にかかる組体の特徴は、 $ZrTiO_4$ なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を含有することである。

一般に、チタンおよびジルコニウムからなる二元素複合酸化物は例えば田部浩三、触媒、第17巻、No.3、72頁（1975年）によっても周知のように、固体酸として知られ、構成するおのの単独の酸化物には見られない顕著な酸性を示す。すなわち、前記複合酸化物は酸化チタンおよび

これらの目的は、 $ZrTiO_4$ なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を含有する無機耐火性酸化物よりなる排ガス処理用組体により達成される。

これらの目的は、チタン化合物およびジルコニウム化合物を含有する物質を $500^\circ\sim1,000$ ℃の温度で熱処理することにより $ZrTiO_4$ なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を生成せしめることによりなる排ガス処理用組体の製造方法によっても達成される。

これらの目的は、 $ZrTiO_4$ なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を含有する無機耐火性酸化物よりなる組体に触媒活性成分としてマンガン、鉄、クロム、バナジウム、モリブデン、セリウム、コバルト、ニッケル、タンタム、ステン、銅、スズ、鉛、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルチニウムおよびイリジウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属または化合物を保持したことを特徴とする排ガス処理用触媒によっても達成される。

酸化ジルコニウムを単に混合したものではなく、チタンおよびジルコニウムがいわゆる二元素複合酸化物を形成することによりその特異な物性が発現するものと認めることのものである。この複合酸化物は低温での焼成ではX線回折による分析の結果、非晶質もしくはほぼ非晶質に近い結晶構造を有している。

一方、我々はチタン化合物およびジルコニウム化合物の混合物を $500\sim1,000$ ℃、好ましくは $650\sim900$ ℃の温度範囲で加熱することにより $ZrTiO_4$ なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を生成させることができ、これが排ガス処理用組体の成分として使われていることを知見した。

この $ZrTiO_4$ なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を含有してなる組体の製造方法としては、チタン化合物およびジルコニウム化合物を含有する物質を $600\sim1,000$ ℃、好ましくは $650\sim900$ ℃の温度で熱処理することにより前記複合酸化物を生成せしめる方法

が好ましい。

加熱温度が60.0℃未満では充分に $ZrTiO_3$ の結晶構造を持たせられない。また、1,000℃を越えると酸化物の比表面積が著しく低下し、阻体成型性および阻体強度の低下を招く。

さらに上記チタン化合物およびジルコニウム化合物を含有する物質は混合法、合浸法等を用いてもできるが、共沈法を用いて生成させることが好ましい。これは共沈法により生成させたチタンとジルコニウムとの化合物は予め緊密な化合物を形成しているためである。これを上記熱処理することにより、全体的に均一な阻体とすることができ、この阻体性質の長所を充分に引き出すことが出来る。

なお、 $ZrTiO_3$ なる物質はX線回折により同定することができる。(Mc Cleese, H. F. etc., "1982 Powder Diffraction File, Inorganic Phases, Alphabetical Index", JCPDS International Center for Diffraction Data, Pennsylvania, 1982参照)。

採用することができる。また、前記のとおり特定された組成からなるものを $\alpha$ -アラミナ、 $\mu$ -ライト等の成型体に担持したのもも採用できる。

筒 $\Phi$ の形状のなかでも、 $ZrTiO_3$ なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を含有してなる阻体の熱による結晶構造変化、熱収縮が少ないことより、特にハニカム構造阻体とし場合に利点が多い群がガス処理用触媒に適した阻体が得られることを見いだした。すなわち、ハニカム構造阻体において重要となる熱による寸法変化が小さく、耐熱性が向上するとともに熱衝撃に対する耐久度も高くなるためである。これはスタートアップ時の急激な昇温や昇降温の繰り返し、高温での連続反応にも耐えられることを意味する。また、この阻体は群ガス中に含まれることの多い有機酸化物等の腐蝕性物質等に対する化学的安定性が高く、かつBET比表面積も広いため優れた群ガス処理触媒用ハニカム構造阻体となる。特に有機酸化物除去用触媒においてはBET比表面積に触媒活性が大きく影響されるので、本発明の阻体

阻体成分の前記熱安定性および化学安定性も寄与して耐久性に優れ、低圧力損失であり、かつ、排ガス中にダスト分が含まれている場合にも目詰まりを生じることなく長期にわたって高性能を維持することができる。

また、本発明の群ガス処理触媒用ハニカム構造阻体を製造する好ましい方法としては、チタン化合物およびジルコニウム化合物を含有する物質を60.0～1000℃、特に660～900℃での温度で熱処理することにより $ZrTiO_3$ なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を予め生成せしめてなる物質を含有する阻体を調整し、この阻体を用いてハニカム構造阻体を成型することが好ましい。これは複合酸化物が $ZrTiO_3$ なる結晶構造を形成する際に体積変化を起こすため、成型前に予め熱処理する事によってそれによる成型体の割れや収縮を起こりにくくするためである。

本発明で使用する触媒における各成分の比率は阻体成分が酸化物として70～99.99重量%、特に80～99.99重量%であり、触媒活性成分が金

とともに、触媒の長期安定性を増し、さらに活性にも良い影響を与える。

本発明の触媒の調製法を述べると、以下の方法が挙げられるが、特にこれらの調製法に限定されるものではないことはもちろんである。阻体成分の粉体を成型、乾燥、焼成して予め触媒阻体とし、合浸法によりこれに触媒活性成分の金属塩溶液を担持、焼成して触媒とすることができ、また、触媒活性成分として挙げた遷移金属、貴金属などの活性成分を含む水溶液に上記阻体成分の粉体を加えてよく混合し、これを直接成型した後、焼成して触媒とすることもできる。

以下にさらに詳しく、本発明の阻体および触媒の製造方法について説明する。

本発明の $ZrTiO_3$ なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を含有する阻体を調製するには、まずチタン源として酸化チタン粉、酸化チタン、チタン酸類などの無機性チタン化合物および有機チタン、テトライソプロピルチタネートなどの有機性チタン化合物などから選ぶこと

源または化合物として30～0.01重量%、特に20～0.01重量%であることが適当である。

触媒活性成分を構成する元素の内、マンガン、鉄、クロム、バナジウム、モリブデン、セリウム、コバルト、ニッケル、タンタム、銅、スズおよび銀よりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素の使用量は、化合物(例えば酸化物)として0～30重量%、好ましくは0～20重量%であり、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテチウムおよびイリジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素の使用量は金属として0～10重量%、好ましくは0～5重量%である(但し、両者の合計量は30～0.01重量%である。)。なお、阻体成分と触媒活性成分との合計量は100重量%である。触媒活性成分が上記範囲未満の量では群ガス処理活性が不十分であり、また、触媒活性成分が、上記範囲を越える量では原料コストが高くなり相応した効果が期待できない。一方、阻体成分を上記範囲以内にすることにより触媒成型性が向上してハニカム形状の成型が容易になる

ができ、またジルコニウム源としてはオキソニウム、硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウムなどの無機性ジルコニウム化合物および有機性ジルコニウムなどの有機性ジルコニウム化合物のなかから選ぶことができる。

そして、好ましい調製法としては、以下の方法が挙げられる。

(i) 四酸化チタンをオキソニウムと共に混合し、アンモニアを添加して触媒を生成せしめ、この触媒を乾燥、焼成後60.0～1,000℃、好ましくは660～900℃で加熱せしめる方法。

(ii) 四酸化チタンに硝酸ジルコニウムを添加し、熱加水分解反応せしめて触媒を生成させ、これを乾燥、焼成後60.0～1,000℃、好ましくは660～900℃で加熱せしめる方法。

(iii) チタン源に硝酸ジルコニウムを添加し、加熱して熱分解せしめ、ついで60.0～1,000℃、好ましくは660～900℃で加熱せしめる方法。

以上の好ましい方法のうちとくに(i)の方法



有し、実施例1の触媒と同一形状の触媒を得た。  
比較例2

BET比表面積が120m<sup>2</sup>/gである活性アルミナ粉体を用いて実施例1に準じてPdを0.8重量%含有し、実施例1の触媒と同一形状の触媒を得た。

実施例4

実施例1〜3および比較例1、2の各触媒につき、次のような方法で触媒活性試験を行なった。各触媒を格子状断面が40mm角、長さ500mmに切り出し、50mm内のステンレス製反応管に充填した。この反応管を電気炉で250℃に加熱し、下記組成の合成ガスを空間速度20,000hr<sup>-1</sup>で触媒層に導入し、一酸化炭素(CO)と炭化水素(HC)の初期と8,000hr耐久後の完全燃化率を測定した。また、触媒の軸方向の圧強度も初期と耐久後を測定し、触媒強度変化率(耐久後強度/初期強度)を求めた。得られた結果を表1に示す。

触媒	BC完全燃化率(%)	CO完全燃化率(%)	8000hr後		初期	
			初期	後	初期	後
実施例1触媒	100	100	100	100	100	100
実施例2触媒	100	100	100	100	100	100
実施例3触媒	100	100	100	100	100	100
比較例1触媒	100	100	100	100	100	100
比較例2触媒	100	100	100	100	100	100

合成ガス組成

プロピレン	1,000 ppm
SO <sub>2</sub>	500 ppm
CO	1.5 容量%
O <sub>2</sub>	15 容量%
CO <sub>2</sub>	10 容量%
H <sub>2</sub> O	10 容量%
N <sub>2</sub>	残り

水8.5gと実施例2で得られたTi2-2粉体20kg、さらに炭粉800gを加えて混合し、ニーダーでよく練り合わせた。これを孔径(通孔の相当直径)3mmで開口率72%の格子状ハニカム構造に押出成型して120℃で6時間乾燥した後、450℃で6時間焼成した。

かくして得られた成型体をタンダステン触媒層に含浸し、ついで120℃で6時間乾燥し、400℃で6時間焼成し、炭化物として重量比で(Ti2-2):WO<sub>3</sub>=95:5の組成の触媒を得た。  
比較例3

粉体の焼成が500℃で5時間である以外は実施例5に準じて組成がTiO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>=8:2(モル比)であり、BET比表面積は140m<sup>2</sup>/gである触媒を得た。この粉体のX線回折にはZrTiO<sub>4</sub>なる結晶構造を示すピークは見られなかった。次にこの粉体を用いて実施例1に準じて実施例5の触媒と同一形状の触媒を得た。  
比較例4

市販のフナターゼ型TiO<sub>2</sub>の粉末を用いて、実施

なお、炭素炭化物除去率(%) = 
$$\left(1 - \frac{\text{出口の炭素炭化物濃度}}{\text{入口の炭素炭化物濃度}}\right) \times 100$$
 で計算した。

表 2

触媒	NOx除去率(%)		触媒強度変化率	
	初期	4000hr後	4000hr後	初期
実施例5触媒	98	98	1.1	
実施例6触媒	95	95	1.0	
比較例3触媒	98	65	0.2	
比較例4触媒	96	51	0.3	

実施例8

水8.5gと実施例1で得られたTi2-1粉体20kg、さらに炭粉400gを加えて混合し、ニーダー

例6に準じ触媒を調製した。得られた触媒のBET比表面積は60m<sup>2</sup>/gであった。

実施例7

実施例5〜6および比較例3〜4の各触媒につき、次のような方法で触媒活性試験を行なった。各触媒を格子状断面が25mm角、長さ500mmに切り出し、ステンレス製反応管に充填した。この反応管を電気炉で420℃に加熱し、下記組成の合成ガスを空間速度8,000hr<sup>-1</sup>で触媒層に導入し、初期と4000hr耐久後の炭素炭化物除去率を測定した。また、触媒の軸方向の圧強度も初期と耐久後を測定し、触媒強度変化率(耐久後強度/初期強度)を求めた。得られた結果を表2に示す。

合成ガス組成

	200 ppm
NO	200 ppm
HC	200 ppm
SO <sub>2</sub>	10 ppm
O <sub>2</sub>	15 容量%
CO <sub>2</sub>	10 容量%
H <sub>2</sub> O	10 容量%
N <sub>2</sub>	残り

でよく練り合わせた。これを直径5mm、長さ6mmの円柱状ペレットに押出成型して120℃で6時間乾燥した後、450℃で6時間焼成した。

このペレットに白金を含有量1.5wt%で、450℃で4時間焼成して、Ptを0.2wt%含有する触媒を得た。

実施例9

実施例1で得られたTi2-1粉体に白金を含有し、よく混合後120℃で3時間乾燥し、450℃で4時間焼成し、Ptを1.5wt%含有する触媒を得た。このPt含有粉体に水を加え、ボールミルを用いてスラリーとした。これに市販の直径5mmの球状ライト製炭体を添加し、表面に0.1mmの炭層を持つペレット触媒を得た。

実施例10

実施例8および9で得られた触媒をそれぞれ、内径25mmのステンレス製反応管に充填し、100℃で乾燥し、下記組成のフタル酸プラント付ガスを反応温度250℃で空間速度30,000hr<sup>-1</sup>で導入した。一酸化炭素と炭化水素の初期と8,000hr耐久後の

比較例5

実施例8において12-1の円柱状ペレットの代わりにアルミナ担体を使用した以外は同様にしてPtを担持した比較触媒を得た。  
この比較触媒を用いて実施例10と同様にして触媒の活性試験を行なったところ、該触媒は比較触媒の低下による活性の低下が起こり、連続使用することができなかった。

完全酸化率を測定した。結果を表3に示す。

フルアルプラント排ガス組成

CO	5000ppm
メタン	700ppm
フルアル	100ppm
フルデヒド	400ppm
SO <sub>2</sub>	200ppm
O <sub>2</sub>	15%
H <sub>2</sub> O	5%
H <sub>2</sub>	痕

表 3

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

	CO完全酸化率 (%)		HC完全酸化率 (%)	
	初期	8000hr後	初期	8000hr後
実施例8触媒	99	99	99	99
実施例9触媒	99	99	99	99

第1頁の続き

⑤Int. Cl.<sup>9</sup>  
B 01 J 23/34 A 8017-4C  
23/40 A 8017-4C  
35/04 3 0 1 K 6339-4C  
庁内整理番号

優先権主張 ④昭63(1988)11月28日⑤日本(JP)⑥特願 昭63-298297  
④発明者 佐野 邦夫 兵庫県姫路市緑千区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内  
⑤発明者 井上 明 兵庫県姫路市緑千区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内